Oxford University Library
NOV
16
1904

Ueber
Anlagerung von Halogenwasserstoff
an ungesättigte Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Hans Stiegeler

aus

Bebenhausen.

Heidelberg.

Buchdruckerei von Karl Rössler.

1903.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professors Dr. F. Krafft in Heidelberg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer und Ratgeber, Herrn Professor Dr. F. Krafft, für seine stete Teilnahme und fördernde Anleitung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153311_0103

Einleitung.

Für die Undecylensäure, das am leichtesten zugängliche Glied der Oelsäurereihe, welches man leicht durch trockene Destillation von Ricinusöl unter stark vermindertem Druck gewinnen kann, war die Formel $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH$ sehr wahrscheinlich gemacht worden. Nachdem Fittig sich gegen diesbezügliche Ansichten von Krafft gewandt hatte, hat der Letztere in einem Aufsatz über Dehydroundecylensäure die obige Konstitutionsformel der Undecylensäure mit grösster Sicherheit bewiesen. Gegen die Versuche und Schlussfolgerungen von Krafft hat Fittig weitere Einwände nicht mehr erhoben. Bei dieser Sachlage war es interessant, dass Komppa Versuche veröffentlichte, die zum Teil mit der Strukturformel der Undecylensäure in Einklang stehen, zum Teil jedoch derselben geradezu widersprechen. (Festschrift des Polyt. Instit. Helsingfors, April 1899; Chem. Centralbl. 1899 II. 1016.) Komppa berichtet nämlich über die Undekamethylendikarbonsäure und die Elektrosynthese der Dekamethylendikarbonsäure. Durch letztere Synthese hatte er aus Pimelinsäure dieselbe, also sicher normale Dekamethylendikarbonsäure (Smp. 124,5—125,5°) hergestellt, welche schon Nördlinger (Ber. d. d. chem. Ges. 23,2357) erhalten hatte, indem er aus Undecylensäuremethylester durch Anlagerung von Bromwasserstoff den Bromundecylsäureester und hieraus durch Erhitzen mit Cyankalium das Kaliumsalz der Dekamethylendikarbonsäure nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnen hatte. Mit der aus diesem Salz erhaltenen Säure stimmt nun die Komppasche Dekamethylendikarbon-

säure vollkommen überein; dieser hat also bewiesen, dass beim Nördlingerschen Ester das Brom sich in der ω-Stellung befindet. Andererseits gewann er aus Undecylensäure einen Bromundecylsäureester und aus diesem durch Malonestersynthese eine Undekamethylendikarbonsäure, die schon bei 82° schmilzt, und von Brassylsäure (Smp. 113—114°) sicher verschieden ist.

Da wohl anzunehmen ist, dass die Malonestersynthese auch bei Komppa glatt verlief, so frägt sich vor allem, ob er für dieselbe einen Bromundecylsäureester verwandte, welcher mit demjenigen von Nördlinger, in dem das Bromatom sicher endständig ist, identisch war. Man muss vielmehr, wie ich unten zeigen werde, aus der Arbeitsweise Komppas den Schluss ziehen, dass er einen andern Ester wie Nördlinger in Händen hatte, und zwar denjenigen, welcher der auch schon von Nördlinger (Ber. d. d. chem. Ges. 23,2356) dargestellten Bromundecylsäure vom Schmelzpunkt 35° entspricht. Nördlinger selbst hat zwischen dieser Monobromsäure und dem Monobromester keinerlei genetische Beziehungen nachgewiesen, indem er das eine Präparat direkt durch Addition von Bromwasserstoff an die Säure, das andere dagegen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an deren Ester erhielt. Er glaubte, dass in beiden Fällen das Bromatom dieselbe Stellung habe, irrte sich jedoch hierbei. Indessen macht er seine dahin bezügliche Bemerkung nur ganz beiläufig, da dieselbe für seine übrigen Beobachtungen ohne Bedeutung ist. Die von ihm angegebenen Tatsachen sind jedoch alle vollkommen bestätigt worden.

Wie oben schon bemerkt, hätte Komppa, wenn dessen Bromester mit demjenigen von Nördlinger identisch war, unbedingt Brassylsäure, (Smp. 114°) also die normale Undekamethylendikarbonsäure erhalten müssen. Wie angegeben, war das aber nicht der Fall. Der Widerspruch in den Resultaten Komppas wurde nun durch Versuche von Krafft und Seldis beseitigt. (Ber. d. d. chem. Ges. 33,3571 (1900) Chem. Centralbl. 1901 I. 300). Dieselben stellten den Bromundecylsäureester ganz so wie Nördlinger ihn seiner Zeit auf Veranlassung des einen von ihnen gemacht hatte, nochmals her.

Aus diesem Bromester erhielten sie dann durch Malonestersynthese nicht die nach Komppa bei 82° schmelzende Dikarbonsäure, sondern Brassylsäure vom Schmelzpunkt 114°, also die normale Undekamethylendikarbonsäure, wie dies nach den vorausgehenden Beobachtungen von Krafft und von Nördlinger auch nicht anders zu erwarten war. Bei der Arbeit von Komppa musste daher der glatte Reaktionsverlauf eine Störung erlitten haben, und diese festzustellen ist die Aufgabe, welche sich die hier vorliegende Arbeit zunächst gestellt hatte. Komppa selbst ist es bisher noch nicht gelungen, die in dieser Richtung erwünschten Aufschlüsse zu bringen.

Er schreibt in einer Abhandlung, (Ber. d. d. chem. Ges. 34,896) in welcher er die chemische Individualität seines Präparats, die übrigens von Krafft und Seldis nicht in Zweifel gezogen worden ist, lebhaft verteidigt, das folgende: ... „Was aber die wirkliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate der Arbeiten der Herren Krafft und Seldis und mir ist, und welche Konstitution meine Dikarbonsäure $C_{13}H_{24}O_4$ tatsächlich besitzt, kann ich noch nicht angeben. Vielleicht ist der von mir zur Synthese angewandte Bromundecylsäureester nicht identisch mit dem von Krafft und Seldis angewandten, obgleich er auf dieselbe Weise dargestellt war und den gleichen Siedepunkt (wenigstens zum grössten Teil) besass. Es kann auch sein, dass das Bromatom beim Stehen seinen Platz gewechselt hat, was ja auch nicht ohne Analogie wäre." ...

Er weist hiebei auf die von Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. 27,356) beobachtete Tatsache hin, dass der bei der Bromierung von Kupferacetessigester erhaltene α-Bromacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in γ-Bromacetessigester umwandelt; das Brom wandert von der Methylengruppe in die Methylgruppe:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot COOR \longrightarrow CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2COOR.$$

Diese Erscheinung wird, wie Hantzsch und Goldstein (Ber. d. d. chem. Ges. 27,3168) nachweisen, durch geringe Mengen von Bromwasserstoff eingeleitet und veranlasst.

Indem nun in unserem Falle ebenfalls in Undecylensäureester Bromwasserstoff, jedoch nicht getrockneter, eingeleitet und wie bei Komppa die Substanz nach der Sättigung in einem verschlossenen Gefäss einige Tage stehen gelassen worden war, hatte sich quantitativ ι-Bromundecylsäure gebildet, was in seinem Falle wohl auch, wenigstens grösstenteils, geschehen war. Da er dann, wie er ausdrücklich angibt, wieder esterifizieren musste, so erhielt er den ι-Bromundecylsäureester, weshalb er nicht Brassylsäure bei der Malonsäureestersynthese bekommen konnte, sondern eine Isomere erhalten musste.

Walker und Lumsden (Journ. of the Chemical Loc. 79,119 [1901]), die sich mit demselben Gegenstand beschäftigten, erhielten beim Anlagern von Bromwasserstoff an Undecylensäure zwei isomere Säuren Smp. 35° und Smp. 50°, in ätherischer Lösung ausschliesslich die vom Schmelzpunkt 35° und in Toluollösung ausschliesslich die bei 50° schmelzende Bromundecylsäure. Deshalb behaupten sie, Krafft und Seldis einerseits und Komppa andererseits hätten Gemische beider Säuren gehabt, was wohl in beiden Fällen nicht zutreffend ist.

Sie behaupten nun, dass auch der Nördlingersche Ester aus einem Gemische beider Ester bestehe, was aber wiederum nicht der Fall ist, da dieser bei der Verseifung mit feuchtem Bromwasserstoff quantitativ ω-Bromundecylsäure vom Schmelzpunkt 50° liefert. Hervorzuheben ist nur, dass sie selbst nur mit freier Undecylensäure gearbeitet haben, dagegen mit Undecylensäureester keine Versuche ausgeführt haben. Da aber sowohl Komppa wie Krafft und Seldis von dem Undecylensäuremethylester ausgegangen waren, so lässt sich eine vollkommene Aufklärung des noch immer fortbestehenden experimentellen Widerspruchs zwischen den Versuchen von Komppa, die anormal verliefen, und denjenigen von Krafft und Seldis, welche zu dem theoretisch zu erwartenden Resultate führten — nur durch Versuche an diesem Undecylensäuremethylester selbst erwarten. Diese Versuche habe ich nun ausgeführt und bin durch dieselben, sowie durch eine

Beobachtnng des Herrn Karlowa in der Lage, die aufgeworfenen Fragen vollständig zu beantworten.

Ein höchst interessantes Beispiel, wie schwierig manchmal die Verschiedenheit aliphatischer Bromsubstitionsprodukte und die Bedingungen ihrer Bildungsweisen zu untersuchen sind, bietet die Anlagerung von Brom an Tiglinsäure und Angelikasäure. Ueber diesen Fall hat sich eine jahrelange Diskussion zwischen J. Wislicenus und Fittig erhoben, aus der sich schlieslich ergab, dass die Abweichungen in den beiderseitigen Resultaten daher rührten, dass der eine dieser Forscher die Bromaddition im Sonnenlicht, der andere dagegen in diffusem Tageslicht ausführte. Ich teile in Kürze das nähere über diesen mit dem vorliegenden ganz ähnlichen Fall mit.

J. Wislicenus (B. 25. 861. Referatenband) erhielt Angelikasäuredibromür, das verschieden ist von Tiglinsäuredibromür, frei von erkennbaren Spuren des letzteren, wenn er reine Angelikasäure bei niedriger Temperatur in Schwefelkohlenstoff löste und im Dunkeln und bei niedriger Temperatur allmählich $1^1/_2$ Moleküle Brom zufügte. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so können so grosse Mengen von Tiglindibromür entstehen, dass man letzteres leicht für das einzige Produkt halten kann.

Umgekehrt bilden sich aus Tiglinsäure nachweisbare Mengen von Angelikasäuredibromür, wenn man zur Schwefelkohlenstofflösung der Säure im Sonnenlicht oder in der Wärme Brom bringt.

Fittig (Ann. d. Chem. 259. 1—40) hatte seine gemeinsam mit Pagenstecher ausgeführten Untersuchungen (Ann. d. Chem. 195, 108) wiederholt und seine Angaben bestätigt gefunden, denen zufolge aus Angelikasäure und Brom als Hauptprodukt Tiglinsäuredibromür entsteht und verwirft daher auch die Erklärungen Wislicenus' von der Entstehung der Fumarsäure bei der Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure.

Dagegen schreibt J. Wislicenus: „Ueber die Umlagerung ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlicht (Ber. über die Verhandlung der K. S. Ges. Wissensch. zu

Leipzig 1895, 489—493, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1080 Referatenband), dass ganz reine Isokrotonsäure Smp. 15,4—15,5° durch Brom im Sonnenlicht schon in wenigen Minuten so gut wie vollkommen in Krotonsäure, ebenso Angelikasäure auf diese Weise in Tiglinsäure verwandelt wird. Besonders auffallend ist es, wie Belichtung die Geschwindigkeit der Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure durch Brom beschleunigt. Löst man 2 gr der ersteren in 5 gr H_2O und setzt ein wenig Bromwasser hinzu, so beginnt, wenn die Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, nach einer Minute schon die Krystallisation der Fumarsäure. Die Menge, welche von dieser so zu gewinnen ist, beträgt je nach der Stärke der Belichtung 93,5—82% der angewandten Maleïnsäure. Im Dunkeln aber scheidet sich nach 4 Stunden aus einer mit Brom versetzten Maleïnsäurelösung keine Fumarsäure ab. Verf. hat schon früher beobachtet, dass Brom auch die stabilere Form von 2 Raumisomeren in die labilere überführt. So geht z. B. Tiglinsäure in Angelikasäuredibromür, α-Tolandibromür in β-Tolandibromür über. Es ist also wahrscheinlich, dass Krotonsäure oder Fumarsäure durch Brom teilweise auch in Isokrotonsäure, bezw. Maleïnsäure übergehen, dass also zwischen den beiden Säuren ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird. Dafür spricht, dass, wie erwähnt, Maleïnsäure auch unter den günstigsten Bedingungen durch Brom nicht vollständig in Fumarsäure übergeht.

Bei der mir gestellten Aufgabe, die Unterschiede in den Resultaten hinsichtlich der Undekamethylendikarbonsäure, welche einerseits von Komppa, andererseits von Krafft und Seldis erhalten worden sind, musste es mir in erster Linie obliegen, eine Ansicht von Krafft zu prüfen, die beim sorgfältigen Durchlesen der ersten Originalabhandlung von Komppa in der Tat sehr nahe liegt. Komppa sagt nämlich: „... Der so gewonnene Undecylensäureester wurde dann mit Bromwasserstoff gesättigt, in geschlossenen Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die Operation noch ein oder zwei Mal wiederholt. Die Lösung wurde mit etwas Methylalkohol versetzt und gekocht — um die frei

gewordene Säure wieder zu esterifizieren. Nach dem Behandeln mit Eiswasser, Waschen mit Sodalösung und Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Ester im Vakuum rektifiziert. Der ganz reine, auf diese Weise erhaltene Bromundecylsäuremethylester siedete unter 10 mm Druck bei 165°, unter 6,5 mm bei 158°. In seinen Eigenschaften stimmt er mit dem von Nördlinger gewonnenen Ester überein."

Aus diesen Angaben geht aber deutlich hervor, dass die Bedingungen, unter welchen Komppa seinen Bromundecylsäureester darstellte, wesentlich verschieden sind von denjenigen, unter welchen Nördlinger, sowie auch später Krafft und Seldis gearbeitet haben. Dieselben lagerten trockenen Bromwasserstoff an den Ester an und reinigten den entstandenen Bromester durch eine einfache Rektifikation. Komppa dagegen hat mit feuchtem Bromwasserstoff gearbeitet, denn er erhielt nach seiner Angabe freie Bromundecylsäure, wo er den Nördlingerschen Ester hätte erhalten müssen und führte dann erst diese freie Bromundecylsäure wieder in den Ester über. Hieraus kann man schliessen, dass er seinen Bromwasserstoff an regenerierte Undecylensäure addierte und weiter, dass die so entstandene Bromundecylsäure das Brom in der ι-Stellung besass, während glatte Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäureester das Brom in die $\varkappa$-Stellung, also an das endständige Kohlenstoffatom treten lässt.

In der Tat ging aus meinen Versuchen hervor, dass Bromwasserstoff im diffusen Lichte des mir zur Verfügung stehenden Laboratoriums sich an Undecylensäure in anderer Stellung des Broms anlagert, wie an Undecylensäureester. Aus diesen Tatsachen lassen sich die anormalen Resultate von Komppa vollständig erklären.

Ein ähnlicher Fall von Anlagerung von Bromwasserstoff an eine Oelsäure mit endständiger Doppelbindung ist die von Messerschmidt (Ann. d. Chem. 187, 34. ff.) hergestellte γ-Bromvaleriansäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Dieselbe entsteht durch Uebergiessen von Allylessigsäure

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

mit einem Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasser-

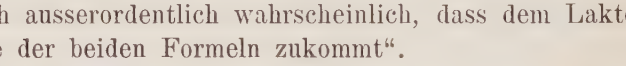
stoffsäure. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, die bei —15° noch nicht fest wird. Aus dieser Bromsäure stellte Messerschmidt durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler das entsprechende Lakton dar. Bei der Oxydation des Laktons mit verdünnter Salpetersäure erhielt er Bernsteinsäure.

In seiner Abhandlung schreibt er: „Nach der Konstitution der Allylessigsäure kann der daraus entstehenden Bromvaleriansäure nur eine der beiden Formeln:

$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder

$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

und folglich dem Valerolakton nur eine der beiden Formeln:



zukommen.

Die Bildung von Bernsteinsäure bei der Oxydation macht es jedoch ausserordentlich wahrscheinlich, dass dem Lakton die erste der beiden Formeln zukommt".

Um nun nach Ausführung der oben besprochenen Versuche zu sehen, ob auch durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an eine ungesättigte Säure, sowie deren Ester, jedoch mit nicht endständiger Doppelbindung, ähnliche Anlagerungsregelmässigkeiten wie bei der Undecylensäure und ihrem Ester auftreten, wurden auch in dieser Hinsicht Versuche angestellt. Als Beispiel wurde gewählt, Krotonsäure und ihr Ester. Wir haben es hier aber mit einem ganz anderen Fall zu tun, denn diese Körper stehen in gewisser Beziehung zu den Ketonen, während die andern mit endständiger Doppelbindung einige Aehnlichkeit mit den Aldehyden aufweisen.

Die Addition von Brom- und Jodwasserstoff an Krotonsäure wurde zuerst von Hemilian ausgeführt. Nach dessen Angaben (Ann. d. Chem. 174, 384) entsteht bei der Anlagerung von Jodwasserstoff an Krotonsäure, die mit wenig destillierbarer Jodwasserstoffsäure versetzt ist, vorwiegend α-Jodbuttersäure neben wenig der β-Säure. Er führte nun die α-Jodbuttersäure durch Kochen mit Kaliumhydroxyd in die

α-Oxybuttersäure über, woraus er mittels Zinkkarbonat das Zinksalz erhielt, welches eingedampft als Krystallbrei hinterblieb. Nach dem Lösen desselben in Wasser und Versetzen mit Alkohol schieden sich glänzende Krystallblättchen aus, die für das α-oxybuttersaure Zink $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2\ H_2O$ charakteristisch sind. Als sich bei Alkoholzusatz nichts mehr ausschied, wurde eingedampft; es hinterblieb ein amorpher Firnis, dessen Zinkbestimmung mit der Formel $(C_4H_7O_3)_2Zn$ übereinstimmte.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen erhielten Michael und Freer (Journ. f. pr. Chem. [2] 40, 96) aus Krotonsäure und Jodwasserstoff immer die niedrig schmelzende, schön krystallisierende β-Jodbuttersäure als einziges Produkt.

Fittig und Alberti (Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1194) erhielten aus Krotonsäure und Jodwasserstoff zwei isomere Verbindungen, eine feste, schön krystallisierende, bei 110° schmelzende Jodbuttersäure neben einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrenden.

Beim Erwärmen von Krotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure erhielt Hemilian (Ann. d. Chem. 174, 325) ebenfalls die α-Verbindung neben wenig β-Brombuttersäure. Aus dem Gemisch beider Säuren stellte er durch Lösen derselben in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff die Aethylester her. Durch Erhitzen derselben mit einer konzentriert wässrigen Lösung von Diammoniumsulfit erhielt er die Ammonsalze der entsprechenden Sulfobuttersäuren, woraus er durch Kochen mit Bleioxyd die Bleisalze und durch Fällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff die freien Sulfobuttersäuren gewann. Mit Baryumkarbonat erhitzt, gingen die Säuren in die entsprechenden Baryumsalze über. Das α-sulfobuttersaure Baryum krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser, das β-sulfobuttersaure Salz, das nur in geringer Menge erhalten wurde, hinterblieb beim Eindampfen der wässrigen Lösung als Firnis.

Nach Fittig und Alberti entsteht aus Krotonsäure und Bromwasserstoff (Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1194) Brombuttersäure. Sie vermuten, dass das flüssig bleibende Produkt,

analog wie bei der Anlagerung von Jodwasserstoff an Krotonsäure ein Gemisch von α- und β-Brombuttersäure sei.

Bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen erhielt ich eine bei 14,5—16° schmelzende, krystallinische Säure in quantitativer Ausbeute, welche ich als solche charakterisierte durch Ueberführen in den Aethylester, dessen Siedepunkt mit den Literaturangaben übereinstimmte, sowie durch Herstellung von β-Oxybuttersäure aus diesem Ester, welche beim Erhitzen Krotonsäure zurückbildete.

In analoger Weise wie die oben beschriebene, bis jetzt noch nicht in freiem Zustand bekannte Säure — β-Brombuttersäure — erhielt ich durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Krotonsäure eine bei 12,5—14,5° schmelzende Chlorbuttersäure, welche das Halogenatom ebenfalls in der β-Stellung enthält, und die bis jetzt ebenfalls noch nicht rein erhalten worden war. Der hieraus gewonnene Ester war identisch mit dem von Brühl (Ann. d. Chem. 203,28) und Henry durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Krotonsäurelösung, sowie dem von letzterem (Bullet. d. l'Acad. Roy. d. Belg. [3] 35. 518) synthetisch aus dem entsprechenden Nitril durch Verseifung und Esterifikation erhaltenen β-Chlorbuttersäureester.

Dagegen erhielt ich beim Anlagern von Chlorwasserstoff an Undecylensäure ein Halogenadditionsprodukt, welches das Chlor in der ι-Stellung enthielt, denn der Ester dieser Säure lieferte bei der Malonestersynthese die Komppaschen Trikarbonsäureester, aus welchen ich die Komppasche Dikarbonsäure vom Schmelzpunkt 82° gewann.

An Krotonsäureäthylester lagerte sich der Chlor- und Bromwasserstoff, wie die mit den Säuren angestellten Versuche auch von vornherein wahrscheinlich machten, ebenfalls so an, dass das Halogenatom an der β-Stellung sass.

Bei Krotonsäure und ihrem Ester treten also keine derartigen Additionsverschiedenheiten wie bei Anlagerung von Halogenwasserstoff an Undecylensäure und Undecylensäureester auf, sondern das Halogenatom wird in jedem Falle an das der Karboxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom, in unserm Beispiel an der β-Stelle angelagert.

Dieselben Beobachtungen sind auch bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an der Krotonsäure ähnliche ungesättigte Säuren mit nicht endständiger Doppelbindung gemacht worden; es zeigte sich, dass auch hier das Halogenatom jedesmal das der Karboxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom besetzte. Es seien hier die betreffenden Beispiele kurz erwähnt.

β-Bromvaleriansäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ entsteht nach Fittig und Spenzer (Ann. d. Chem. 283,73) und Fittig und Mackenzie (Ann. d. Chem. 283,91) beim 8tägigen Stehen von 1 Volumen α-Pentensäure mit $1\frac{1}{2}$ Volumina bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Smp. 59°—60°. Glänzende, monokline Prismen (Spenzer, Ann. d. Chem. 283,101).

γ-Bromnormalvaleriansäure entsteht, wie Fränkel (Ann. d. Chem. 255,30) mitteilt, aus Aethylidenpropionsäure

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und konzentrierter Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Bleibt bei —15° flüssig. Beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung zerfällt sie glatt in Bromwasserstoff und das Anhydrid der γ-Oxyvaleriansäure.

β-Bromnormalkapronsäure

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$$

entsteht nach Fittig und Baker (Ann. d. Chem. 283,122) bei mehrtägigem Stehen von α-Hexensäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Nadeln. Smp. 34,5—35°

γ-Bromnormalkapronsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ erhielt Fittig (Ann. d. Chem. 200, 42), beim Vermischen gleicher Volumina Hydrosorbinsäure

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, wobei sich die Säure ölig abschied. Ferner entsteht sie aus Isohydrosorbinsäure und Bromwasserstoffsäure (Hjelt. Ber. d. d. chem. Ges. 15,618).

γ-Bromheptylsäure bildet sich nach Schmidt (Ann. d. Chem. 255,79) aus Heptylensäure

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Sie wird schon

durch kaltes Wasser in Bromwasserstoff und Oxyönanthsäureanhydrid zerlegt.

β-Bromnonylsäure $C_6H_{13} \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ erhielt Schneegans (Ann. d. Chem. 227,85) bei mehrstündigem Stehen von 1 Vol. Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ mit 4—5 Volumina bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Beim Erwärmen mit Soda zersetzt sie sich unter Bildung von C_8H_{16}.

γ-Bromdecylsäure $C_6H_{13} \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ entsteht bei mehrstündigem Stehen von Decylensäure

$$C_6H_{13} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in Bromwasserstoff nnd das Anhydrid der γ-Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$. Schneegans (Ann. d. Chem. 227, 92.)

Ausserdem sind noch Additionsprodukte von Halogenwasserstoff an Elaïdinsäure, Oelsäure, Eruca- und Brassidinsäure hergestellt, jedoch ist hier die Stellung des Halogens noch nicht ermittelt.

In Bezug auf die Anlagerungsweise des Halogens bei Addition von Halogenwasserstoff an die Ester der oben genannten ungesättigten Säuren sind noch keine Versuche angestellt worden, doch ist wohl ausser Zweifel, dass auch in diesem Falle die Anlagerung analog wie bei Krotonsäureäthylester immer an das der Karboxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom erfolgt.

Experimenteller Teil.

Versuche über die Bildung der isomeren ε- und ω-Bromundecylsäuren und deren Umwandlung in Dikarbonsäuren.

Anlagerung von Bromwasserstoff an geschmolzene Undecylensäure.

In 30 gr geschmolzene Undecylensäure, nach der Methode von Krafft durch Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raum dargestellt, wurde trockener Bromwasserstoff eingeleitet, dessen Darstellung sich folgendermassen gestaltete: In einem Fraktionierkolben mit Phosphorpentabromid entwickelte man Bromwasserstoff durch Zutropfen von Wasser. Um das Gas von beigemengtem Brom zu reinigen, wurde es über feuchten roten Phosphor und behufs Trocknung erst über frisches Chlorcalcium und dann über Phosphorpentoxyd geleitet. Das Einleiten von Bromwasserstoff setzte man so lange fort, bis kein Bromwasserstoff mehr absorbiert wurde, was ca. 10 Stunden beanspruchte. Nach dieser Zeit erstarrte die braun gefärbte Flüssigkeit bei den wiederholt angestellten Versuchen entweder schon während des Einleitens oder nach kurzem Stehen zu einer hellbraunen Krystallmasse. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator über festem Kaliumhydroxyd zur Entfernung des überschüssigen Bromwasserstoffs löste man die Säure in warmem Ligroin auf. Bei dem Verdunsten der Lösung wurden fünf Krystallfraktionen gewonnen und auf ihren Schmelzpunkt geprüft, nachdem sie auf Tontellern getrocknet und zwischen Filtrier-

papier ausgepresst worden waren. Sämtliche nun vollkommen weiss gefärbte Krystallfraktionen ergaben einen Schmelzpunkt von 35°, übereinstimmend mit dem der ι-Bromundecylsäure, welche sich demnach bei dem eben beschriebenen Versuche in quantitativer Ausbeute gebildet hatte.

Eine Halogenbestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,1824 gr Substanz ergaben 0,1288 gr AgBr = 0,0548 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Br$: 30,19 % Br

Gefunden: 30,04 „ „

Walker und Lumsden (Journ. of the Chemical Soc. 79,119 [1901]) erhielten bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäure ein Oel, das erst nach dem Stehen im Exsikkator teilweise erstarrte. Die Krystalle trennten sie von der Mutterlauge durch Filtration; diese zeigten nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von 50°, entsprechend dem der ω-Bromundecylsäure. Das Oel wurde selbst bei langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest. Auf 0° abgekühlt, erstarrte es dagegen krystallinisch, die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den für die ι-Bromundecylsäure charakteristischen Schmelzpunkt von 35°. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Säuren sich bildeten, waren variabel bei verschiedenen Versuchen; manchmal war die eine, manchmal die andere im Uebergewicht.

Addition von Bromwasserstoff an Undecylensäure in ätherischer Lösung.

Zu diesem Zweck wurden 15 gr Undecylensäure in der 2—3fachen Menge Aether gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigt. Den überschüssigen HBr beseitigte man darauf durch einen trockenen Luftstrom und liess dann den Aether verdunsten. Hierbei hinterblieb eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 35° zeigte, und demnach mit ι-Bromundecylsäure identisch war. Walker und Lumsden erhielten in diesem Falle auch ausschliesslich

ι-Bromundecylsäure und schreiben diese Tatsache der Gegenwart von Aether zu, welcher die Bildung der Isomeren von niedererm Schmelzpunkte zu begünstigen scheine.

Eine Halogenbestimmung der gereinigten Säure ergab folgendes Resultat:

0,1254 gr Substanz ergaben 0,0886 gr AgBr = 0,0377 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Br$: 30,19 % Br
Gefunden: 30,06 „ „

Addition von Bromwasserstoff an Undecylensäure in Toluollösung.

25 gr Undecylensäure wurden in 20 gr Toluol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit Bromwasserstoff gesättigt. Nach dem Aufhören der Absorption blieb die Lösung klar; es schieden sich erst Krystalle aus beim Verdunsten des Toluols im Vakuumexsikkator. Die erhaltene Säure besass nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und dem Trocknen auf porösen Tontellern einen Schmelzpunkt von 35°. Es hatte sich also auch hier ausschliesslich ι-Bromundecylsäure gebildet. Bei Walker und Lumsden schied sich bei demselben Verfahren aus der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung eine Krystallmasse ab, welche nach dem Trocknen auf einem porösen Tonteller einen Schmelzpunkt von 49° bis 50° zeigte, also mit ω-Bromundecylsäure identisch war.

0,1086 gr Substanz ergaben 0,0766 gr AgBr = 0,0326 gr Br.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_2Br$: 30,19 % Br
Gefunden: 30,01 „ „

Erhitzen von Undecylensäure mit verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Ca. 3 gr Undecylensäure erhitzte ich mit überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°—200° während eines Zeitraums von 5 Stunden. Das Reaktionsprodukt, ein dickes braunes Oel, erstarrte in einer Kältemischung krystallinisch und wurde bei einer Tempe-

ratur von 0° auf poröse Tonteller gestrichen. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Aether und Auspressen zwischen Filtrierpapier ergab sich ein Schmelzpunkt von 33°—35°. Es hatte sich also auch hier ι-Bromundecylsäure gebildet.

0,0908 gr Substanz lieferten bei der Halogenbestimmung nach Carius 0,0628 gr AgBr = 0,0267 gr Br.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_2Br$:	30,19 % Br
Gefunden:	29,40 „ „

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltene ι-Bromundecylsäure stellte eine weisse, krystallinische, besonders aus Aether in schönen Blättchen beim Verdunsten desselben sich abscheidende Substanz dar. Ihr Siedepunkt liegt bei 197—200° unter 10 mm Druck, doch findet schon vorher erhebliche Zersetzung statt.

Alle Versuche, die Säure in die höher schmelzende isomere Form überzuführen, misslangen vollständig. Ueberschüssiger feuchter Bromwasserstoff brachte bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Veränderung hervor. In Luft- oder Bromwasserstoffatmosphäre auf 200°—220° erhitzt, färbte sich die Säure dunkel, im ersten Falle hatte sich auch etwas Oel gebildet, und zeigte nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von 33°—35°. Durch Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 170°—200° wurde ein dickes Oel erhalten. Die braune Masse erstarrte in der Kältemischung und wurde bei 0° auf einen porösen Tonteller gestrichen. Nach weiterem Reinigen ergab sich ein Schmelzpunkt von 33°—35°.

Baryumsalz der ι-Bromundecylsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot O \\ CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot O \end{matrix} > Ba.$$

1 gr ι-Bromundecylsäure wurde in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge Natriumhydroxyd gegeben. Beim Versetzen mit einer wässerig alkoholischen Lösung von Baryumchlorid schied sich das Baryumsalz als ein weisser, amorpher Niederschlag aus. Dieser ergab nach dem

Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° folgendes Analysenresultat:

0,5092 gr Substanz lieferten 0,1774 gr $BaSO_4$ = 0,1043 gr Ba.

Berechnet für: $C_{22}H_{40}O_4Br_2Ba$: 20,60% Ba
Gefunden: 20,48 „ „

0,5060 gr Substanz gaben 0,2829 gr AgBr = 0,1203 gr Br.

Berechnet für: $C_{22}H_{40}O_4Br_2Ba$: 24,06% Br
Gefunden: 23,77 „ „

ι-Bromundecylsäuremethylester.

$CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3$.

20 gr ι-Bromundecylsäure löste ich in der dreifachen Gewichtsmenge Methylalkohol und leitete in diese Lösung trockenen Chlorwasserstoff unter Abkühlen bis zur Sättigung ein, was ca. 12 Stunden beanspruchte. Nach dem Absaugen des überschüssigen Chlorwasserstoffs wurde der unveränderte Methylalkohol abdestilliert und der zurückgebliebene Bromester der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Er destillierte unter einem Druck von 13 mm zwischen 168° und 169° über, unter 10 mm Druck bei 165°. Der so erhaltene Ester stellte eine wasserhelle, ölige, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die vollkommen neutral reagierte und sich bei längerem Stehen gelb färbte. Er lässt sich nicht ganz unzersetzt destillieren, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,2458 gr Substanz ergaben 0,1614 gr AgBr = 0,06868 gr Br.
II. 0,2705 gr „ lieferten 0,1768 gr AgBr = 0,07524 gr Br.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_2Br$: 28,67% Br.
Gefunden: I. 27,94% Br. II. 27,81% Br.

Um nun zu sehen, ob sich bei der Esterifikation wirklich der ι-Bromundecylsäuremethylester gebildet, oder ob bei dieser Reaktion ev. Umlagerung in den isomeren ω-Bromundecylsäureester stattgefunden habe, verseifte man einen Teil desselben. Ungefähr 2 gr Ester wurden in einem Oelbade auf 100°—120° erhitzt unter gleichzeitigem Einleiten

von feuchtem Bromwasserstoff. Nach 3—4 Stunden liess man erkalten und über Nacht stehen. Nach dem Absaugen des überschüssigen Bromwasserstoffs erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer Krystallmasse, die auf porösen Tontellern getrocknet, einen Schmelzpunkt von 35° zeigte, entsprechend dem der ι-Bromundecylsäure. Daraus ergab sich also, dass tatsächlich der ι-Bromundecylsäureester vorgelegen hatte.

Methyldekamethylentrikarbonsäuremethyldiäthylester.

$$CH_3 \cdot CH(CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3$$
$$\begin{array}{l} | \\ CH < \begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} \end{array}$$

Zur Herstellung dieses Körpers löste man 1 gr Natrium in der 12fachen Menge Alkohol und gab zu der erkalteten Lösung 7 gr Malonsäureester. Hierauf wurde unter Abkühlen und häufigem Umschütteln des Gemenges mit 12 gr ι-Bromundecylsäureester versetzt. Das Reaktionsgemisch hatte nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schon reichlich Bromnatrium abgeschieden. Zur Beendigung der Reaktion erhitzte man die zähe Masse auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion, welches Verfahren ca. 50 Stunden beanspruchte. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde Wasser zugefügt und das obenauf schwimmende Oel mit Aether extrahiert. Zur Entfernung geringer Mengen Feuchtigkeit versetzte ich die ätherische Lösung mit geglühtem Glaubersalz und saugte hernach den Aether ab. Bei der nun folgenden fraktionierten Destillation ging die Hauptmenge unter einem Druck von 16 mm bei 232° 233°, unter 13½ mm bei 228° 230° über, entsprechend dem von Komppa erhaltenen, bei 223°—224° unter 10 mm Druck siedenden Trikarbonsäureester. Das so erhaltene Präparat stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar, die nur bei ganz sorgfältiger Ausführung der Malonsäureestersynthese vollkommen frei von Brom ist. Eine von dem reinen Trikarbonsäureester ausgeführte Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1327 gr Substanz ergaben 0,3082 gr CO_2 = 0,08405 gr C und 0,1140 gr H_2O = 0,0126 gr H_2.

Berechnet für $C_{19}H_{34}O_6$:	Gefunden:
C: 63,687 %	63,34 %
H: 9,497 %	9,49 %

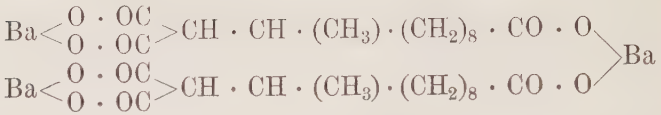
Reindarstellung der Methyldekamethylentrikarbonsäure.

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH{<}^{COOH}_{COOH}}{\underset{|}{CH}} \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH$$

3,3 gr des Methyldekamethylentrikarbonsäureesters wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Den überschüssigen Alkohol dampfte ich ab und setzte aus dem Kaliumsalz mittels verdünnter Salzsäure die Trikarbonsäure in Freiheit. Die abgeschiedene Säure nahm ich in Aether auf und liess nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen derselben mit wasserfreiem Glaubersalz den Aether abdunsten. Das dicke Oel erstarrte in dünner Schicht auf ein Uhrglas gebracht nach ca. 10 Stunden zu einer festen, weissen Masse. Grössere Mengen fast ganz reiner Säure können dagegen wochenlang flüssig bleiben, ohne zu erstarren. Nach dem Auspressen der festen Säure zwischen Filtrierpapier zeigte sich ein Schmelzpunkt von 51°—52°. Komppa hat diese Säure als Oel erhalten, und ohne weitere Reinigung in die Dikarbonsäure übergeführt.

Die Methyldekamethylentrikarbonsäure ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels zunächst als Oel ab, welches nach einigem Stehen wieder erstarrt. Wird die Säure mit Wasser geschüttelt, so bildet sich eine Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich die Säure in Form von Oeltröpfchen am Boden ab.

Baryumsalz der Methyldekamethylentrikarbonsäure.



Die in möglichst wenig Alkohol gelöste und mit überschüssigem Ammoniak versetzte Trikarbonsäure (0,5 gr) wurde mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt. Hierbei schied sich das Baryumsalz als weisser, amorpher Niederschlag aus, der möglichst schnell abfiltriert, tüchtig mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Eine ausgeführte Bariumbestimmung lieferte Zahlen, die das erwartete Molekulargewicht der Methyldekamethylentrikarbonsäure bestätigten.

0,1992 gr Substanz ergaben 0,1412 gr $BaSO_4$ = 0,08302 gr Ba.

Berechnet für die Formel $C_{28}H_{42}O_{12}Ba_3$:	Gefunden:
41,896 % Ba	41,67 %

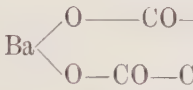
Methyldekamethylendikarbonsäure, (Isobrassylsäure).

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot (CH_2)_8 COOH.$$

Zur Herstellung dieser Säure erhitzte man die auf obige Weise erhaltene Trikarbonsäure in einem dicken Probierrohr, das mit der Wasserluftpumpe in Verbindung stand unter vermindertem Druck im Oelbade. Schon bei ca. 60° spaltete sich Kohlendioxyd ab, und bei 120° ging die Entwicklung sehr rasch von statten. Bei der Destillation zeigte die Säure einen Siedepunkt von 247—249° unter 14 mm Druck. Nach zweistündigem Erhitzen der Trikarbonsäure auf 125—130° im luftverdünnten Raum war noch nicht alles Kohlendioxyd abgespalten, da bei der Destillation der Dikarbonsäure noch lebhafte Kohlendioxydentwicklung stattfand. Die destillierte, in weissen Nadeln erstarrende Methyldekamethylendikarbonsäure zeigte nach dem Auspressen zwischen Filtrierpapier

einen Schmelzpunkt von 78°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren der rohen Säure aus sehr verdünntem Alkohol ergab sich ein Schmelzpunkt von 82° übereinstimmend mit der Komppaschen Dikarbonsäure.

Baryumsalz der Methyldekamethylendikarbonsäure.



Zur Herstellung dieses Salzes löste ich ca. 0,5 gr Dikarbonsäure in wenig Alkohol auf, versetzte die Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und entfernte den Ueberschuss von diesem durch Stehenlassen derselben über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator.

Darauf versetzte ich mit einer wässrig alkoholischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Baryumchlorid. Der weisse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Das trockene Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat: 0,2437 gr Substanz lieferten 0,1486 gr $BaSO_4$ = 0,0873 gr Ba.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{22}O_4Ba$: 36,15 % Ba
Gefunden: 35,82 „ „

Darstellung von ω-Bromundecylsäuremethylester.

$$CH_2Br \cdot (CH_2)_9 \cdot CO \cdot OCH_3.$$

Die Herstellung des zu diesen Versuchen als Ausgangsmaterial erforderlichen Undecylensäuremethylesters gestaltete sich in der Weise, dass 50 gr Undecylensäure in 50 gr Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung ungefähr 5 gr konzentrierte Schwefelsäure gegeben wurden. Nach dem Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während 4—5 Stunden destillierte man den überschüssigen Methylalkohol ab, versetzte den Rückstand mit Wasser, extrahierte das abgeschiedene Oel mit Aether und wusch diese Lösung nochmals mit Wasser nach. Nachdem die

ätherische Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und der Aether an der Wasserluftpumpe abgesaugt worden war, destillierte der so gewonnene Undecylensäuremethylester nach Entfernung des geringen Vorlaufs bei einem Druck von 9 mm konstant bei 120° über. Er stellte eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

Um aus diesem Ester durch Anlagerung von Bromwasserstoff ω-Bromundecylsäuremethylester zu erhalten, ist es nötig, ganz trockenen Bromwasserstoff zu dieser Reaktion zu verwenden, wie folgender typische Versuch beweist.

Verschiedene Proben von Undecylensäuremethylester wurden mit feuchtem Bromwasserstoff gesättigt und das Reaktionsprodukt analog den Komppaschen Versuchen ein paar Tage unter Verschluss stehen gelassen. Hierauf befreite man bei der weiteren Behandlung die Flüssigkeit von dem überschüssigen Bromwasserstoff durch Absaugen derselben an der Wasserluftpumpe, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Krystalle wurden auf poröse Tonteller gestrichen und zwischen Filtrierpapier ausgepresst. Nach dieser Behandlung zeigten sie einen Schmelzpunkt von 35°, entsprechend ι-Bromundecylsäure. Ausbeute fast quantitativ.

Da auch Komppa in der oben angegebenen Weise verfuhr und ebenfalls feuchten Bromwasserstoff verwandte, so hatte sich wohl auch bei ihm fast quantitativ ι-Bromundecylsäure und nach deren Esterifikation der ι-Bromundecylsäureester grösstenteils gebildet. Die Reaktion, nach welcher sich der genannte Ester gebildet hatte, wäre demnach in folgenden Phasen verlaufen:

I. $CH_2 = CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3 + H_2O =$
$CH_2 = CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH + CH_3 \cdot OH.$

II. $CH_2 = CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH + HBr =$
$CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH.$

III. $CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH + CH_3 \cdot OH =$
$CH_3 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3.$

Auf diese Weise findet die Verschiedenheit der Resultate von Komppa einerseits und Krafft und Seldis andererseits eine genügende Erklärung. Deshalb ist auch die Behauptung von Walker und Lumsden, Krafft und Seldis, sowie

Komppa hätten Gemische von ι- und ω-Bromester in Händen gehabt, woraus dann bei der Malonestersynthese ein Gemisch beider isomerer Trikarbonsäureester resultiert, und die einen den höher siedenden, der andere den niederer destillierenden aus dem Reaktionsprodukt herausfraktioniert gewonnen hätten, unbegründet.

Dass Komppa auch zum Teil ω-Bromundecylsäureester in seinem Reaktionsprodukt verarbeitete, wäre nach einer andern von mir gemachten Beobachtung leicht erklärlich. Gelangt nämlich bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäuremethylester nur wenig Feuchtigkeit hinzu, so bildet sich selbstverständlich nur ein Teil freie ι-Bromsäure, die beim Destillieren des Bromesters im Rückstand bleibt und an ihrem charakteristischen Schmelzpunkt erkannt werden kann. Der Ester ist ω-Bromundecylsäureester, denn er liefert bei der Ueberführung in die Dikarbonsäure als Endprodukt Brassylsäure.

Treten jedoch erst nach der vollendeten Bromwasserstoffaddition geringe Mengen von Feuchtigkeit an das Reaktionsprodukt, so bildet sich durch Verseifung des ω-Bromundecylsäureesters freie ω-Bromundecylsäure, die ebenfalls bei der Destillation des Bromesters als krystallinische Masse im Rückstand bleibt und an ihrem Schmelzpunkt von 50° nachgewiesen werden kann.

Treten sowohl während als nach vollendeter Bromwasserstoffaddition Spuren von Feuchtigkeit zu dem Reaktionsgemisch, so bilden sich selbstverständlich sowohl ι- als auch ω-Bromundecylsäure aus oben angegebenen Gründen; beide Säuren befinden sich dann nach der Destillation des ω-Bromundecylsäureesters im Rückstand.

Um nun eine möglichst gute Ausbeute an ω-Bromundecylsäureester zu gewinnen und oben angegebene, durch geringe Feuchtigkeitsmengen verursachte Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde mit Phosphorpentoxyd getrockneter bromfreier Bromwasserstoff bei 0° an den Undecylensäuremethylester angelagert, bis die Absorption aufgehört hatte. Die Addition wurde mit dem bereits beschriebenen Apparat ausgeführt und dauerte ungefähr 12 Stunden. Nach beendeter

Reaktion brachte ich das Reaktionsgemisch in einen Fraktionierkolben und saugte den überschüssigen Bromwasserstoff ab und reinigte den rohen Ester durch Fraktionieren im Vakuum der Quecksilberluftpumpe bei beginnendem Kathodenlicht. Hierbei destillierte die Hauptmenge zwischen 126° und 128° über. Bei einer zweiten Destillation ging nach Entfernung eines kleinen Vorlaufs die ganze Ausbeute konstant zwischen 126° und 128° über und erstarrte in der Vorlage beim Abkühlen mit Kältemischung, (Kochsalz und Eis) zu schönen, drusig angeordneten Krystallblättchen.

Die von dem reinen Ester, der eine völlig farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, nunmehr ausgeführten Halogenbestimmungen nach Carius ergaben die folgenden Analysenresultate:

I. 0,2029 gr Substanz lieferten 0,1375 gr AgBr = 0,05851 gr Br.

II. 0,4402 gr Ester gaben 0,2949 gr AgBr = 0,1255 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{23}O_2Br$: 28,67 % Br
Gefunden: I. 28,82 % Br II. 28,73 „ „

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Werte:

0,2075 gr Ester ergaben 0,3937 gr CO_2 = 0,1073 gr C und 0,1566 gr H_2O = 0,0174 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{23}O_2Br$: C 51,62 % H 8,24 %
Gefunden: C 51,71 „ H 8,38 „

Darstellung von ω-Bromundecylsäure.

$CH_2Br \cdot (CH_2)_9 \cdot CO \cdot OH$.

Die Herstellung dieses Präparates gestaltete sich, da nach den Angaben von Walker und Lumsden die ω-Bromundecylsäure nicht erhalten werden konnte, in der Weise, dass der oben beschriebene ω-Bromundecylsäureester durch feuchten Bromwasserstoff verseift wurde. Die Umwandlung des Esters in freie Säure ist jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig; deshalb erhitzte ich denselben im Oelbade auf 100°—150° und leitete 3—5 Stunden lang einen

langsamen Strom von feuchtem Bromwasserstoff ein. Nach mehrstündigem Stehen war die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz wurde nun auf einen porösen Tonteller gestrichen und zwischen Filtrierpapier ausgepresst. Nach dieser Behandlung schmolzen die Krystalle zwischen 47° und 49°. Da der Schmelzpunkt der rohen Säure schon so hoch lag, ist es ausgeschlossen, dass sich bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäuremethylester auch ι-Bromundecylensäuremethylester gebildet hatte, wie Walker und Lumsden behaupten, da die bei der Verseifung sich in diesem Falle gebildete ι-Bromundecylsäure den Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes um ein Bedeutendes heruntergedrückt hätte. Nachdem nunmehr die Krystalle durch Auflösen in Ligroin und Wiederabscheiden aus dieser Lösung gereinigt worden waren, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 49°—50° übereinstimmend mit dem der ω-Bromundecylsäure.

Eine von der reinen Säure ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Analysenresultat:
0,2361 gr Substanz lieferten 0,1666 gr AgBr = 0,07089 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Br$:	30,19 % Br
Gefunden:	30,01 „ „

Die auf eben beschriebene Art dargestellte ω-Bromundecylsäure bildete eine in weissen Blättchen krystallisierende Masse. Sie siedet unter 10 mm Druck bei 198°—200° ohne erhebliche Zersetzung. Auch bei dieser Säure misslangen alle Versuche, sie in die ihr isomere ι-Bromundecylsäure umzulagern. Sowohl beim Behandeln mit feuchtem Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in Luft- oder Bromwasserstoffatmosphäre und endlich mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 200°—220° konnte keine Umlagerung konstatiert werden, doch hatte hier zum Unterschiede von der ι-Bromundecylsäure keine bemerkbare Zersetzung stattgefunden, da die Säure bei allen angegebenen Operationen völlig weiss blieb und einen Schmelzpunkt von 47°—49° zeigte.

Da also in keinem Falle eine Umlagerung der niedriger schmelzenden Säure in die isomere und umgekehrt, einge-

treten war, so ist es wohl ausgeschlossen, dass die verschiedenen Resultate von Walker und Lumsden gegenüber den meinen durch nachträgliche Umlagerung der einen gebildeten Säure in die ihr isomere Form bedingt waren.

Undekantrikarbonsäuremethyldiäthylester.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \cdot OC \\ C_2H_5 \cdot O \cdot OC \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOCH_3$$

Zur Herstellung dieses Präparats wurden analog den Angaben von Krafft und Seldis (Ber. d. d. chem. Ges. 33,3571 [1900] Chem. Zentralbl. 1901. I. 300.) 0,4 gr Natrium in der 12fachen Menge Aethylalkohol gelöst, die erkaltete Lösung mit 3 gr Malonsäureäthylester versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Zu dieser Mischung gab ich alsdann ebenfalls unter häufigem Umschütteln 5 gr ω-Bromundecylmethylester in Portionen zu, liess die zähe Masse unter öfterem Umschütteln ca. 12 Stunden stehen. Nach dem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung trocknete ich mit wasserfreiem Glaubersalz, saugte den Aether an der Wasserluftpumpe ab und unterwarf den zurückbleibenden Trikarbonsäureester der fraktionierten Destillation im Vakuum. Hierbei ging er unter 10 mm Druck bei 232—234° über, entsprechend den Angaben von Krafft und Seldis. Er stellte eine ölige, fast vollkommen farblose Flüssigkeit dar, die bei der Prüfung mit der Kupferoxydperle keine Halogenreaktion zeigte.

Undekantrikarbonsäure.

$$\begin{matrix} HO \cdot OC \\ HO \cdot OC \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot OH$$

Der auf oben beschriebene Weise erhalte Undekantrikarbonsäureester wurde mit alkoholischem Kali durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und der bei dieser Reaktion gebildete, sowie angewandte Alkohol abgedampft. Den

Rückstand nahm ich mit Wasser auf und versetzte die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure. Hierbei schied sich die Trikarbonsäure sofort in weissen Flocken aus. Sie wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb aus der ätherischen Lösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, radialfaserig angeordneten Krystallaggregaten. Die Krystalle schmolzen bei 73° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Walker und Lumsden, die diese Säure ausgehend von ω-Bromundecylsäure erhielten, geben hiefür einen Schmelzpunkt von 70° an.

Herstellung von Brassylsäure aus Undekantrikarbonsäure.

$$HO \cdot OC \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO \cdot OH$$

Um endlich diese Säure zu erhalten, wurden die Krystalle von Undekantrikarbonsäure in einem Probierrohr allmählich erwärmt. Bei ca. 70° begannen sie Kohlendioxyd abzuspalten; die Reaktion war am lebhaftesten bei ca. 120°. Nach längerem Erhitzen auf letztere Temperatur resultierte nach dem Erkalten eine weisse, krystallinische Masse, die einen Schmelzpunkt von 112–113° zeigte, entsprechend der gewöhnlichen Brassylsäure. Die Beobachtungen von Krafft und Seldis wurden also, wie auch vorauszusehen war, vollauf bestätigt.

Herstellung von ι-Chlorundecylsäure.

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8COOH$$

Es erschien von Interesse, zu sehen, ob die von mir beobachtete Additionsregelmässigkeit in Bezug auf die Undecylensäure und ihren Ester nicht nur für den Bromwasserstoff allein dasteht; ich habe deshalb auch den Chlorwasserstoff in den Bereich meiner Beobachtungen gezogen, welche ergaben, dass dieser sich ganz analog verhält.

Zur Herstellung obengenannter neuen Säure leitete ich ca. 14 Tage lang einen trockenen Strom von Chlorwasser-

stoff in ca. 20 gr Undecylensäure ein. Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Undecylensäure geht wegen der grossen Beständigkeit dieser Verbindung ungleich schwerer und langsamer vor sich, als die von Brom- und Jodwasserstoff, die viel leichter dissoziieren als ersterer.

Nach Beendigung des Versuchs wurde das sehr stark rauchende Reaktionsgemisch in Eisbrei gegossen, tüchtig gewaschen, das oben aufschwimmende Oel in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte die bräunlich gefärbte Masse, in Kältemischung gestellt, krystallinisch und blieb auch bei Zimmertemperatur fest. Zur Entfernung von noch anhaftendem Chlorwasserstoff wurde die Säure mehrere Tage im Vakuumexsikkator über festem Kaliumhydroxyd stehen gelassen und hernach der fraktionierten Destillation im Vakuum der Quecksilberluftpumpe unterworfen. Hierbei ging, nachdem der Vorlauf entfernt war, die Hauptmenge bei beginnendem Kathodenlicht zwischen 137 und 138° konstant über.

Nun wurde von der so gewonnenen Säure eine Halogenbestimmung nach Carius ausgeführt.

0,1888 gr Substanz ergaben 0,1100 gr AgCl = 0,02721 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Cl$: 16,10% Cl.
Gefunden: 14,41% Cl.

Da also die Säure trotz ihres konstanten Siedepunktes noch nicht rein war, was von einer bei der Destillation teilweise eingetretenen Zersetzung herrühren konnte, wurde sie mehrere Male aus Ligroin umkrystallisiert und zwischen Filtrierpapier tüchtig ausgepresst. Nunmehr schmolz die Säure zwischen 32,5° und 33° C und gab bei der Halogenbestimmung nach Carius folgenden Wert:

0,1100 gr Substanz lieferten 0,071 gr AgCl = 0,01756 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Cl$: 16,10% Cl.
Gefunden: 15,96% Cl.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1332 gr Substanz ergaben 0,2916 gr CO_2 = 0,0795 gr C und 0,1166 gr H_2O = 0,01296 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{21}O_2Cl$:

C 59,86 % H 9,52 %.

Gefunden: C 59,71 „ H 9,72 „

Die auf eben beschriebene Weise gewonnene Monochlorundecylsäure bildet weisse, glänzende Blättchen, die in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich sind und sich aus der konzentrierten Lösung von letzterem leicht durch Abkühlen wiederum in Krystallen abscheiden.

Ich werde unten den Nachweis liefern, dass diese neue Säure in ihrer Konstitution vollkommen dem Anlagerungsprodukt von Bromwasserstoff an Undecylensäure entspricht und wie diese letztere ebenfalls das Halogenatom in der ω-Stellung enthält. Vorläufig begnüge ich mich damit, sie einfach als ω-Chlorundecylsäure zu bezeichnen.

Baryumsalz der ω-Chlorundecylsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8COO \\ CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8COO \end{matrix} > Ba$$

Um zu diesem Körper zu gelangen, löste ich ungefähr 1 gr ω-Chlorundecylsäure in verdünntem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion. Dann wurde eine wässrig alkoholische Lösung von Baryumchlorid zugegeben. Es schied sich hierbei ein weisser, amorpher Niederschlag aus, der im Vakumexsikkator über Schwefelsäure und hernach im Trockenschranke bei 100° bis 110° getrocknet wurde.

Eine nun ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,1750 gr Substanz lieferten 0,0836 gr AgCl = 0,02068 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{40}O_4Cl_2Ba$

12,32 % Cl

Gefunden: 11,82 „ Cl.

Die Baryumbestimmung lieferte folgende Zahlen:

Aus 0,1606 gr Salz wurden erhalten 0,0638 gr $BaSO_4$ = 0,03751 gr Ba.

Berechnet für $C_{22}H_{40}O_4Cl_2Ba$: 23,78 % Ba
Gefunden: 23,35 „ „

ι-Chlorundecylsäuremethylester.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8COOCH_3$

Zur Herstellung dieses Körpers wurden ca. 5 gr ι-Chlorundecylensäure in der dreifachen Menge Aethylalkohol gelöst und in diese Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Von dem hierbei gewonnenen ι-Chlorundecylsäuremethylester dampfte ich das Lösungsmittel zum grossen Teil ab, versetzte mit Wasser und nahm das ausgeschiedene Oel in Aether auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Glaubersalz unterwarf ich den Ester, als aller Aether abgesaugt war, der fraktionierten Destillation im Vakuum. Er ging unter 10 mm Druck konstant bei 149° über.

Eine Halogenbestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,1957 gr Substanz ergaben 0,1149 gr AgCl = 0,02842 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{23}O_2Cl$: 15,14 % Cl.
Gefunden: 14,52 „ „

Zum Beweise, dass wirklich der Ester der ι-Chlorundecylsäure vorlag, wurde das auf die eben beschriebene Weise erhaltene Produkt durch feuchten Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 130°—150° verseift. Die Reaktion dauerte ca. 5 Stunden. Das Reaktionsprodukt goss ich in Eiswasser, nahm das Oel in Aether auf, und liess das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen in Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse, die entsprechend dem Schmelzpunkt der ι-Chlorundecylsäure bei 32°—33° schmolz und deren Halogenbestimmung sie ebenfalls als solche charakterisierte.

ι-Chlorundecylsäureäthylester.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8 \cdot COOC_2H_5$.

Dieses Präparat wurde in analoger Weise wie der Methylester der ι-Chlorundecylsäure durch Einleiten von Chlor-

wasserstoff in eine Lösung von 2gr ι-Chlorundecylsäure und der dreifachen Menge Aethylalkohol erhalten. Nachdem auch bei diesem Körper, wie oben angegeben, verfahren worden war, wurde er der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei ging der Ester unter einem Druck von 11 mm bei 160°—161° über, ein zweites Mal unter 10 mm Druck bei 156°—157° C.

Eine Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,1814 gr Substanz lieferten 0,1016 gr AgCl = 0,02513 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{25}O_2Cl$: 14,28% Cl

Gefunden: 13,85 „ „

Den Analysen zufolge scheinen sich beide Chlorester, ähnlich wie die entsprechenden Bromverbindungen trotz ihres konstanten Siedepunktes bei dem noch relativ hohen Druck von 10 mm in geringem Masse unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu zersetzen. Beide stellen farblose, ölige, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar.

ι-Chlorundecylsäureamid.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8CO \cdot NH_2$.

Es wurden 2,2gr Phosphorpentachlorid in ein mit Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehenes Glaskölbchen gebracht. Dazu liess man unter Abkühlen in Kältemischung langsam 2gr ι-Chlorundecylsäure unter häufigem Umschütteln zutropfen. Nun erwärmte man auf dem Wasserbade, bis alles Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen war. Das so erhaltene Säurechlorid wurde hierauf ohne weitere Reinigung tropfenweise in eine mit Kochsalz und Eis gekühlte konzentrierte Ammoniaklösung gegeben. Sofort schied sich das Amid als weisser, pulveriger Niederschlag aus, welcher abfiltriert wurde. Es ist in Alkohol und Aether löslich und wurde aus letzterem Lösungsmittel mehrere Male umkrystallisiert. Es stellt glänzende, weisse Schuppen dar, die bei 91°—93° C schmelzen.

Eine von der Substanz ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,0605 gr Substanz lieferten 0,0462 gr AgCl = 0,0114 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{22}ON$: 19,29 % Cl
Gefunden: 18,89 „ „

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgendes Zahlenverhältnis:

Aus 0,1816 gr Substanz wurden erhalten 0,3968 gr CO_2 und 0,1654 gr H_2O.

Berechnet: C 60,13 % H 10,02 %
Gefunden: C 59,59 „ H 10,13 „

Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten 0,2807 gr Substanz 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° C und 753 mm Druck = 0,01734 gr N.

Berechnet: 6,38 % N
Gefunden: 6,19 „ „

Konstitutionsbeweis der ι-Chlorundecylsäure.

Es darf nach dem Vorausgehenden als erwiesen betrachtet werden, dass die von Komppa zuerst erhaltene, sogenannte Undekamethylendikarbonsäure nichts anderes ist, als eine β-Methyldekamethylendikarbonsäure. Dieselbe entsteht, indem das Halogenatom der ι-Bromundecylsäure durch die Gruppe $CH_2 \cdot COOH$ ersetzt wird. Bei Anlagerung von Chlorwasserstoff an Undecylensäure, $CH_2 = CH \cdot (CH_2)_8COOH$ kann aber das Chloratom ebenfalls nur in die ι- oder κ-Stellung treten. Es handelte sich deshalb darum, zu untersuchen, ob bei Ersatz dieses Halogenatoms durch die $CH_2 \cdot COOH$-Gruppe die normale Brassylsäure oder die Methyldekamethylendikarbonsäure entstünde. Wie die nachstehend zu beschreibenden Versuche ergeben haben, ist aber das letztere der Fall, und mithin enthält die Säure das Halogenatom in der ι-Stellung gebunden.

Es wurden 0,64 gr Natrium in der 12fachen Menge Aethylalkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit 4,4 gr frisch destilliertem Malonsäureäthylester (Sdp. 80°—81° unter 10 mm Druck) versetzt. Dieser Mischung fügte man hierauf 6,5 gr auf oben beschriebene Weise dargestellten ι-Chlor-

undecylsäuremethylester allmählich und unter Umschütteln hinzu. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Chlornatrium und vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_8 \cdot COOCH_3 + CH \cdot Na(COOC_2H_5)_2 =$$
$$= (COOH)_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_8COOCH_3 + NaCl.$$

Der nach mehrtägigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade erhaltene Trikarbonsäureester wurde in analoger Weise wie der aus dem Bromester gewonnene behandelt und zeigte einen Siedepunkt von 221°—223° unter 10 mm Druck; Komppa gibt ihn unter diesem Druck bei 223°—224° liegend an.

Nun verseifte ich den Trikarbonsäureester mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, destillierte den Alkohol ab, verdünnte die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzte mit verdünnter Schwefelsäure. Es schied sich ein dickes Oel aus, das diesmal ohne weitere Reinigung auf Dikarbonsäure verarbeitet wurde.

Die so gewonnene ölförmige Trikarbonsäure wurde unter 10 mm Druck während 5—6 Stunden langsam auf eine Temperatur von 150° erhitzt. Bei ca. 120° ist die Kohlendioxydabspaltung eine sehr rapide. Zur Befreiung von Verunreinigungen destillierte man die rohe Dikarbonsäure im luftverdünnten Raum. Schon nach dieser Operation zeigte sich ein Schmelzpunkt von 75°—78°, nach öfterem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol ein solcher von 80° bis 82°, der schliesslich nicht weiter stieg, entsprechend der Komppaschen β-Methyldekamethylendikarbonsäure, wodurch also die Identität der beschriebenen Chlorsäure als ω-Chlorundecylsäure erwiesen ist.

Silbersalz der β-Methyldekamethylendikarbonsäure.

$$AgOOC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOAg.$$

Zur Herstellung dieses Präparates wurden ca. 0,1 gr β-Methyldekamethylendikarbonsäure mit einer wässrigen Am-

moniaklösung versetzt und die erhaltene Lösung zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Den auf Zusatz von Silbernitrat erhaltenen weissen, amorphen Niederschlag saugte ich ab, wusch mit Wasser aus und trocknete im Dunkeln.

Die Silberbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,0576 gr Substanz ergaben 0,0274 gr Ag.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{22}O_4Ag_2$: 47,16 % Ag.
Gefunden: 47,57 % Ag.

Versuche zur Darstellung der isomeren ω-Chlorundecylsäure.

Alle wiederholt und verschiedenartig angestellten Versuchen, analog dem aus Undecylensäuremethylester und trockenem Bromwasserstoff entstehenden ω-Bromundecylsäureester durch Anlagerung von trockenem Chlorwasserstoff an denselben Ester den entsprechenden ω-Chlorundecylsäuremethylester zu erhalten, misslangen vollständig, da niemals eine Addition stattfand. Das Einleiten von Chlorwasserstoff in Undecylensäureester geschah zunächst ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Abkühlen mit Kältemischung, endlich bei einer Temperatur von 150°. Es war keine Reaktion eingetreten, auch nicht, als der Ester in bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigter Benzollösung ca. 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt wurde. Endlich wurde auch bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und Einleiten von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur immer wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Wenn es also auch nicht gelungen ist, den ω-Chlorundecylsäureester analog dem entsprechenden ω-Bromundecylsäureester zu gewinnen, so zeigt doch die glatte Bildung der ω-Chlorundecylsäure aus Undecylensäure und Chlorwasserstoff, dass die beim Bromwasserstoff gefundene Additionsregelmässigkeit allgemeiner zutrifft.

α-Brombuttersäure aus Normalbuttersäure.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$.

Zum Vergleiche mit den nachher zu besprechenden Bromverbindungen wurde α-Brombuttersäure dargestellt nach den Angaben von Auwers und Bernhardi durch Bromieren von Normalbuttersäure bei Gegenwart von rotem Phosphor entsprechend der Hell-Vollhard-Zeliusky'schen Bromierungsmethode. (Ber. d. d. chem. Ges. 24. I. 2209.) Diese Methode ist unabhängig von der Grösse des Moleküls auf alle aliphatischen Mono- und Dikarbonsäuren anwendbar, sofern sie ein α-ständiges Wasserstoffatom haben. Hierbei nehmen bei normaler Ausführung dieser Methode die Fettsäuren nur 1 Bromatom auf, das sich zur Karboxylgruppe in der α-Stellung befindet.

In dem von Auwers und Bernhardi beschriebenen Apparate mit eingeschliffenem Helm, der mit Kühlrohr und eingeschmolzenem graduiertem Topftrichter versehen ist, wurden 20 gr frisch destillierte Normalbuttersäure und 2,3 gr roter Phosphor mit einander vermengt, nach den Angaben dieser Autoren Brom zugefügt und mit dem Bromzusatz fortgefahren, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte.

Anstatt nun, wie Auwers und Bernhardi angeben, die α-Brombuttersäure durch Zusatz von Alkohol sofort in den entsprechenden Ester zu verwandeln, wurde nach Beendigung des Versuchs behufs Herstellung der reinen α-Brombuttersäure das überschüssige Brom an der Wasserluftpumpe abgesaugt und die braune Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen derselben ergab sich infolge von beigemengtem Brom ein ziemlich beträchtlich niederer Siedepunkt als der zu erwartende. Eine nun ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

Aus 0,3091 gr Substanz wurden erhalten 0,3585 gr AgBr = 0,152 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_4H_7O_2Br$: 47,90 % Br.
Gefunden: 49,17 % Br.

Zur Entfernung der letzten geringen Mengen von Brom wurde die so erhaltene α-Brombuttersäure wiederholt im

Scheidetrichter tüchtig mit Wasser geschüttelt, mit Aether aufgenommen, die Lösung mit geglühtem Glaubersalz getrocknet und nach dem Absaugen des Aethers destilliert. Der Siedepunkt lag unter 18 mm Druck bei 117°—118° C. Nach nochmaliger Destillation ergab sich ein Siedepunkt von 115°—118° bei einem Druck von 17,5 mm.

Eine Halogenbestimmung der wiederholt destillierten Säure nach Carius lieferte folgendes Analysenresultat:

0,4323 gr Substanz ergaben 0,4887 gr AgBr = 0,2079 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_4H_7O_2Br$: 47,90 % Br.
Gefunden: 48,10 % Br.

Das auf die beschriebene Art dargestellte Präparat hält also hartnäckig geringe Mengen von Brom zurück, was auf Spuren von durch Wasser unzersetztes α-Brombutyrylbromid hindeutet.

Die Reaktion, nach welcher sich die Bildung von α-Brombuttersäure vollzieht, ist folgende:

I. $3\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + P + 11\ Br =$
$3\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot Br \cdot COBr + HPO_3 + 5\ HBr.$

II. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COBr + H_2O =$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH + HBr.$

Die α-Brombuttersäure stellte eine farblose, ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwerer ist als Wasser und auch beim Abkühlen auf —15° noch nicht fest wurde.

α-Brombuttersäureäthylester.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot OC_2H_5.$

In eine alkoholische Lösung von 15 gr aus Normalbuttersäure durch Bromieren gewonnene α-Brombuttersäure wurde ca. 10 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf saugte ich den überschüssigen Chlorwasserstoff an der Wasserluftpumpe ab, verjagte den Alkohol und wusch den Rückstand mit Wasser, um alsdann mit Aether zu extrahieren. Nun wurde nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Glaubersalz und Absaugen des Aethers der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Der Siedepunkt lag unter 13½ mm bei 67,5°—68,5° unter 11 mm bei 62°. Bei einem Druck von 756 mm ergab sich ein Siedepunkt von 175°—176°, bei 762 mm ein solcher von 176°. Tupulew (Ann. d. Chem. 171, 250) gibt ihn bei 178° liegend an, Hell (Ber. d. d. chem. Ges. 6, 29 [1873] bei 171°—172°, während Cahours (Ann. d. Chem. 2, 77) eine Siedetemperatur von 175°—178° und Michael (Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4042 [1901]) eine solche von 176°—178° beobachteten.

Eine Halogenbestimmung nach Carius von dem unter vermindertem Druck destillierten Ester ergab folgendes Resultat:

0,2143 gr Substanz lieferten 0,2062 gr AgBr = 0,0877 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Br$: 41,03% Br.
Gefunden: 40,92% Br.

Herstellung von β-Brombuttersäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff an α-Krotonsäure.

$CH_3 \cdot CH \cdot Br \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Diese bis jetzt in freiem Zustande noch nicht dargestellte Säure wurde auf folgende Weise gewonnen. In 30 gr geschmolzene Krotonsäure leitete ich in analoger Weise wie bei der Undecylensäure trockenen Bromwasserstoff bis zur Sättigung ein und liess das Reaktionsprodukt ca. 10 Stunden stehen. Von der braun gefärbten Flüssigkeit wurde nunmehr der überschüssige Bromwasserstoff abgesaugt und der Rückstand wiederholt der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Der Siedepunkt der neuen Säure lag unter 15 mm Druck bei 115°—120°; bei einer Destillation unter 13 mm betrug er 112°—114°, unter 9 mm 109°. Während des Abkühlens durch Kältemischung erstarrte die ganz wie Buttersäure riechende, farblose, ölige Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse, während die eben beschriebene α-Brombuttersäure selbst beim Impfen mit solchen Krystallen in Kältemischung nicht fest wurde. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 14°—15°.

Eine Halogenbestimmung dieses Präparats ergab folgendes Resultat:
0,3828 gr Substanz lieferten 0,4220 gr AgBr = 0,17957 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_4H_7O_2Br$:	47,90% Br
Gefunden:	46,91 „ „

Da also der Körper der Analyse zufolge noch nicht genügend rein war, was jedenfalls von geringer Zersetzung selbst im Vakuum von ca. 10 mm herrührte, wurden die Krystalle auf einen Tonteller gestrichen, der auf 0° abgekühlt war, um sie von anhaftendem Oel möglichst zu befreien, und hernach noch zwischen Filtrierpapier ausgepresst. Nunmehr zeigte sich ein Schmelzpunkt von $14^1/_2{}^0$—16°.

Eine Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

Von 0,0604 gr Substanz wurden erhalten 0,0678 gr AgBr = 0,02885 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_4H_7O_2Br$:	47,90% Br
Gefunden:	47,73 „ „

Die β-Brombuttersäure ist sehr leicht zersetzlich; so vermag ihr schon eine so schwache Base wie das p-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen das Brom als Bromwasserstoff zu entziehen unter Bildung von p-Toluidinbromhydrat.

Im Gegensatze zu Hemilian (Ann. der Chem. 174, 325) welcher beim Anlagern von Bromwasserstoff an Krotonsäure fast ausschliesslich α-Brombuttersäure neben wenig der β-Verbindung erhielt, die in Kältemischung nicht erstarrte, sowie von Fittig und Alberti (Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1194) die auf diese Weise ebenfalls ein flüssig bleibendes Produkt bekamen, das sie als ein Gemisch von α- und β-Brombuttersäure ansprachen, wurde mein auf diese Weise erhaltenes Präparat fest beim Abkühlen in Kältemischung und schmolz nach dem Reinigen bei $14^1/_2{}^0$—16° C. Es bestand quantitativ aus β-Brombuttersäure, wie die folgenden Versuche dartun.

β-Brombuttersäureäthylester aus β-Brombuttersäure.

$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

In undestillierte, aus 50 gr Krotonsäure durch Anlagerung von trockenem Bromwasserstoff erhaltene β-Brombuttersäure wurde nach Zusatz der dreifachen Menge Aethylalkohols (ca. 10 Stunden lang) Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nun saugte ich den Ueberschuss an diesem Gas an der Wasserluftpumpe ab, wusch den Rückstand mit Wasser, nahm in Aether auf und unterwarf nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Glaubersalz und Absaugen des Lösungsmittels das Rohprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum, um ein allenfalls vorhandenes Gemisch von α- und β-Brombuttersäureäthylester zu trennen. Hierbei wurde zur Erleichterung dieser Art der Trennung auf den Destillierkolben ein Rohr mit zwei Kugeln aufgesetzt; der ganze Kolbeninhalt, mit Ausnahme eines kleinen Rückstandes, ging konstant zwischen 69° und 70° über unter einem Druck von 11 mm, die Hauptmenge bei 69,8° C. Da α-Brombuttersäureäthylester nach meinen Beobachtungen bereits bei 62° siedet, so war die Anwesenheit dieses Körpers ausgeschlossen, da bei Ausführung der Destillation kein Vorlauf zu bemerken war. Von der geringen Menge (ca. 0,5 gr) des über 100° unter 11 mm Druck siedenden Rückstandes wurde eine Halogenbestimmung ausgeführt, deren Ergebnis ziemlich genau mit dem für freie β-Brombuttersäure erforderlichen Prozentgehalt an Brom in Uebereinstimmung war, und welche sich ohne Zweifel durch Zutritt von Spuren von Feuchtigkeit gebildet hatte. Der Siedepunkt des so gewonnenen β-Brombuttersäureäthylesters, der eine farblose, ölige Flüssigkeit von ätherischem Geruch darstellt, lag unter einem Druck von 762 mm bei 184° in Uebereinstimmung mit dem von A. Michael (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4057 [1901]) beobachteten, der ihn bei 184°—186° angibt unter 757 mm Barometerstand. Unter 66 mm Druck lag der Siedepunkt des Esters bei 106°—107°.

0,2963 gr Ester lieferten 0,2852 gr AgBr = 0,1213 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Br$: 41,03 %.
Gefunden: 40,93 „

Obige Analyse wurde von dem unter 11 mm destillierten Ester ausgeführt, da unter gewöhnlichem Atmosphärendruck der Ester bei der Destillation eine merkliche Zersetzung erleidet.

β-Brombuttersäureäthylester aus Krotonsäureäthylester und Bromwasserstoff.

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Um zu sehen, in welcher Stellung des Halogenatoms zur Karboxylgruppe sich die Anlagerung von Bromwasserstoff an Krotonsäureäthylester vollzieht, wurde zunächst dieses Präparat dargestellt.

Man erhitzte 25 gr Krotonsäure mit einer Mischung von 30 gr Aethylalkohol und 5 gr konzentrierter Schwefelsäure 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum gelinden Sieden. Hierauf destillierte man unter gewöhnlichem Druck den überschüssigen Alkohol ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser, ebenso das alkoholische Destillat, da beim Verflüchtigen des Alkohols beträchtliche Mengen von Krotonester mit übergerissen werden, und nahm das abgeschiedene Oel in Aether auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Glaubersalz und Verjagen des Aethers wurde der Körper behufs Reinigung destilliert. Der Siedepunkt lag unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 135° C.

In den auf eben angegebene Weise gewonnenen Krotonsäureäthylester wurde nun (ca. 10 Stunden lang) trockner Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und das Additionsprodukt ungefähr 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Absaugen des überschüssigen Bromwasserstoffs an der Wasserluftpumpe fraktionierte man nunmehr den Bromester, eine ölige, braun gefärbte Flüssigkeit, im stark luftverdünnten Raume. Der Siedepunkt des Körpers lag unter 10½ mm Druck bei 69°—70°, unter 762 mm bei 184°—185°,

er war also mit dem vorher beschriebenen β-Brombuttersäureester identisch. Eine nun ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,233 gr Substanz lieferten 0,224 gr AgBr = 0,09531 gr Br.
Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Br$: 41,03 % Br.
Gefunden: 40,90 „ „

Zum weiteren Beweise der Identität des Körpers mit β-Brombuttersäureester wurde derselbe mit feuchtem Bromwasserstoff verseift. Dies geschah in der Weise, dass man in den auf 120°—130° erhitzten Ester das genannte Gas ca. 5 Stunden lang einleitete und das Reaktionsprodukt über Nacht stehen liess. Nach der Destillation der freien Säure im stark luftverdünnten Raume erstarrte diese in Kältemischung gebracht, und schmolz bei 15° in Uebereinstimmung mit der bei 14½—16° schmelzenden Brombuttersäure. Um endlich ganz sicher zu sein, dass jeder auf die beschriebenen Arten hergestellte Brombuttersäureester auch wirklich das Brom in der β-Stellung gebunden enthielt, wurden beide nach den Angaben von Bischoff und Walden (Ann. d. Chem. 279, 100) in die entsprechende Oxybuttersäure übergeführt. Je zehn Gramm Ester versetzte man mit 50 ccm Wasser, welches etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumkarbonat enthielt und erhitzte das Gemenge 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Nach Beendigung der Reaktion wurde eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure versetzt. Darauf nahm ich die ausgeschiedene Säure in Aether auf, trocknete die ätherische Lösung, verjagte den Aether und destillierte den Rückstand im Vakuum. Hierbei ging unter 10 mm Druck die ganze Menge unterhalb 100° über, was die Anwesenheit von α-Oxybuttersäure ausschloss, da diese nach den Angaben von Bischoff und Walden (Ann. d. Chem. 279, 100) unter 14 mm Druck erst bei 140° siedet. Das Destillat erstarrte in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse, die den charakteristischen Geruch der Krotonsäure besass. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde ein Siedepunkt von 179°—181° beobachtet entsprechend der bei 181° siedenden Krotonsäure; der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren des Destillats und scharfen Auspressen bei 70°

bis 71°, während reine Krotonsäure bei 72° schmilzt. Hieraus ergibt sich also mit Sicherheit die Identität der beschriebenen Präparate als β-Brombuttersäureverbindungen.

β-Chlorbuttersäureester aus Chlorwasserstoff und alkoholischer Krotonsäurelösung.

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

Zum Vergleiche mit dem nachher zu beschreibenden Chlorbuttersäureester wurde nach den Angaben von Brühl (Ann. d. Chem. 203, 28) und Henry (Bullet. de l'Acad. Roy. de Belg. [3] 35, 518), welch letzterer mit Sicherheit die Indentität dieses Esters mit dem aus dem entsprechenden Nitril erhaltenen β-Chlorbuttersäureester nachgewiesen hat, obige Verbindung hergestellt.

Zu diesem Zwecke löste man 25 gr Krotonsäure in der dreifachen Menge Aethylalkohol und leitete in diese Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach längerem Stehen wurde von dem Reaktionsprodukt der überschüssige Chlorwasserstoff abgesaugt, der überschüssige Alkohol zum grossen Teil abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das abgeschiedene Oel nahm man in Aether auf und trocknete die Lösung mit geglühtem Glaubersalz. Nach dem Verjagen des Aethers ging der Körper bei der nun folgenden fraktionierten Destillation im Vakuum von 14½ mm bei 65 bis 66° C. über, unter 9 mm Druck bei 54,5° C.

Die nun ausgeführten Halogenbestimmungen nach Carius lieferten folgende Resultate:

I. 0,2805 gr Substanz ergaben 0,2776 gr AgCl = 0,06867 gr Cl,
II. 0,1970 gr Substanz lieferten 0,1947 gr AgCl = 0,04816 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Cl$: 23,59% Cl.
Gefunden: I. 24,48%, II. 24,44 „ „

Da also dem Ester der Analyse zufolge noch Chlorwasserstoff anhaftete, so wurde er mit Wasser tüchtig gewaschen und nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz unter gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen. Unter 755 mm Druck ging der Ester bei 167—168°, unter

einem solchen von 765 mm bei 168—169° C. über. Er ist also identisch mit dem von Brühl und Henry dargestellten β-Chlorbuttersäureester; letzterer gibt den Siedepunkt desselben bei 168—169° unter 760 mm Druck an.

Von dem unter gewöhnlichem Druck destillierten Ester wurde nun abermals eine Halogenbestimmung ausgeführt. 0,1287 gr Substanz ergaben 0,1242 gr AgCl = 0,0307 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Cl$: 23,59 % Cl.
Gefunden: 23,87 „ „

Der so gewonnene Ester stellte eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die etwas schwerer als Wasser ist.

Reindarstellung von β-Chlorbuttersäure aus Krotonsäure und Chlorwasserstoff.

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$$

Um zu prüfen, ob analog wie bei der Addition von Bromwasserstoff an Krotonsäure auch bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an diese das Halogen in die β-Stellung zur Karboxylgruppe tritt, wurde trockener Chlorwasserstoff in 15 gr geschmolzene Krotonsäure eingeleitet und als nach 10 Stunden die geschmolzene Masse nicht mehr erstarrte, diese Operation bei gewöhnlicher Temperatur noch 5—6 Tage fortgesetzt. Nach eintägigem Stehenlassen des Reaktionsproduktes saugte man den überschüssigen Chlorwasserstoff ab und unterwarf die rohe Chlorbuttersäure der fraktionierten Destillation im Vakuum. Der Vorlauf, welcher aus unveränderter Krotonsäure bestand, wurde entfernt, und nun destillierte die β-Chlorbuttersäure unter einem Druck von 9 mm konstant bei 97—98° über.

Das so erhaltene Produkt stellte eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen auf —16° zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrte. Das derselben anhaftende Oel wurde durch Aufstreichen auf poröse Tonteller, die auf 0° abgekühlt waren, entfernt und die zurückgebliebenen Krystalle zwischen Filtrierpapier scharf ausge-

presst. Nach dieser Operation zeigten sie einen Schmelzpunkt von $12^1/_2{}^0$—$14^1/_2{}^0$.

Eine von der reinen β-Chlorbuttersäure ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat: 0,1716 gr Substanz ergaben 0,2012 gr AgCl = 0,04977 gr Cl.

Berechnet für $C_4H_7O_2Cl$: 28,98 % Cl
Gefunden: 29,00 „ „

Dass die eben beschriebene Säure das Halogenatom nicht in der α-Stellung gebunden enthielt, wurde auf folgende Art nachgewiesen. Analog den Angaben von Bischoff und Walden (Ann. d. Chem. 279, 100) brachte ich 5 gr Chlorbuttersäure mit 25 gr Wasser, in dem die einem Moleküle entsprechende Menge Kaliumkarbonat gelöst war, zusammen und erhitzte das Gemisch 5—6 Stunden lang in einem geräumigen Kolben. Nach Beendigung der Reaktion versetzte man mit Salzsäure und extrahierte mit Aether. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine weisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt und Geruch sie unzweifelhaft als Krotonsäure charakterisierte, was die untersuchte Säure als β-Verbindung charakterisierte, da sich im andern Falle α-Oxybuttersäure, Smp. 42° hätte bilden müssen.

Die β-Chlorbuttersäure war bis jetzt noch nicht in krystallisiertem Zustand erhalten worden. Es findet sich zwar eine Mitteilung von Markownikoff in der Literatur (Zeitschr. f. Chem. von Beilst. Fittig und Hübner), welcher durch Chlorieren von Buttersäure ein bei 98°—99° schmelzendes Substitutionsprodukt erhielt, das als β-Chlorbuttersäure angesprochen wurde, jedoch ist das nur ein vorläufiger Bericht, auf den keine näheren Details mehr folgen. Markownikoff hat also jedenfalls ein anderes Halogensubstitutionsprodukt der Buttersäure als das auf obige Weise dargestellte Präparat in Händen gehabt.

β-Chlorbuttersäureäthylester aus β-Chlorbuttersäure und Aethylalkohol.

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Zur Herstellung dieses Präparats behufs weiterer Charakterisierung der β-Chlorbuttersäure wurden 5 gr der-

selben in der dreifachen Menge Aethylalkohol gelöst und in diese Lösung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Den überschüssigen Chlorwasserstoff, sowie den Aethylalkohol verjagte man nach einigem Stehenlassen des Reaktionsproduktes und versetzte mit Wasser. Hierbei schied sich ein gelbliches Oel am Boden des Gefässes ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz und Absaugen des Lösungsmittels an der Wasserluftpumpe destillierte der β-Chlorbuttersäureäthylester unter einem Druck von 10 mm konstant bei 56°—57° über; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck (755 mm) siedete er bei 166°—167°. Der aus alkoholischer Krotonsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff gewonnene β-Chlorbuttersäureester siedet unter 9 mm Druck bei 54,5°, unter 766 mm bei 168°—169°. Beide Ester sind also völlig identisch.

Auch dieser Körper stellte eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser war.

Eine Halogenbestimmung des frisch destillierten β-Chlorbuttersäureesters ergab folgendes Analysenresultat:
0,2240 gr Substanz lieferten 0,2145 gr AgCl = 0,05306 gr Cl.

Berechnet für die Formel $C_6H_{11}O_2Cl$: 23,59 % Cl
Gefunden: 23,69 „ „

Curriculum vitae.

Ich, Hans Stiegeler, wurde geboren zu Bebenhausen am 22. Dezember 1877 als Sohn des Oekonomen Leonhard Stiegeler und bin katholischer Konfession. Bis zu meinem 12. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule in Kettershausen. Darauf trat ich in die kgl. Realschule zu Memmingen ein, die ich im Jahre 1896 absolvierte und mir dadurch die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst erwarb. Von da ab besuchte ich die Industrieschule zu Augsburg und Nürnberg, welch letztere ich im Juli 1898 absolvierte. Darauf studierte ich von Oktober 1898 bis Juli 1900 an der technischen Hochschule zu München, woselbst ich mich der Vorprüfung für das chemisch-technische Fach mit Erfolg unterzog. Hernach bezog ich die Universität Heidelberg von Oktober 1900 ab und verblieb dort vier Semester. Seit November 1902 bin ich wieder an der kgl. technischen Hochschule in München immatrikuliert. Während dieser Zeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

In München: Ebert, Eibner, Fischer, Harz, Hofer, Lipp, v. Miller, Muthmann, Oebbeke, Ultsch, Voit, Weinschenk; in Heidelberg: Krafft, Quincke, Rosenbusch, Schuberg.